

06,13

## Квазистационарные процессы диэлектрической релаксации в тонких поликристаллических пленках PZT

© В.В. Иванов<sup>1</sup>, Е.Н. Голубева<sup>1</sup>, О.Н. Сергеева<sup>1,2,¶</sup>, Г.М. Некрасова<sup>2</sup>, И.П. Пронин<sup>3</sup>, Д.А. Киселев<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Тверской государственный университет,  
Тверь, Россия

<sup>2</sup> Тверская государственная сельскохозяйственная академия,  
Тверь, Россия

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,  
Москва, Россия

¶ E-mail: o\_n\_sergeeva@mail.ru

Поступила в Редакцию 17 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 17 апреля 2020 г.

Принята к печати 21 апреля 2020 г.

Проведены исследования релаксационных процессов в поликристаллических пленках PZT, сформированных на кремниевых подложках при квазистатическом изменении внешнего электрического поля. Показано, что диэлектрическая релаксация характеризуется, по крайней мере, тремя временами релаксации, зависящими от направления самополяризации в пленке, величины поляризуемого поля, а также от температуры отжига пленок PZT.

**Ключевые слова:** тонкие поликристаллические пленки PZT, ВЧ магнетронное распыление, релаксационные явления.

DOI: 10.21883/FTT.2020.10.49916.093

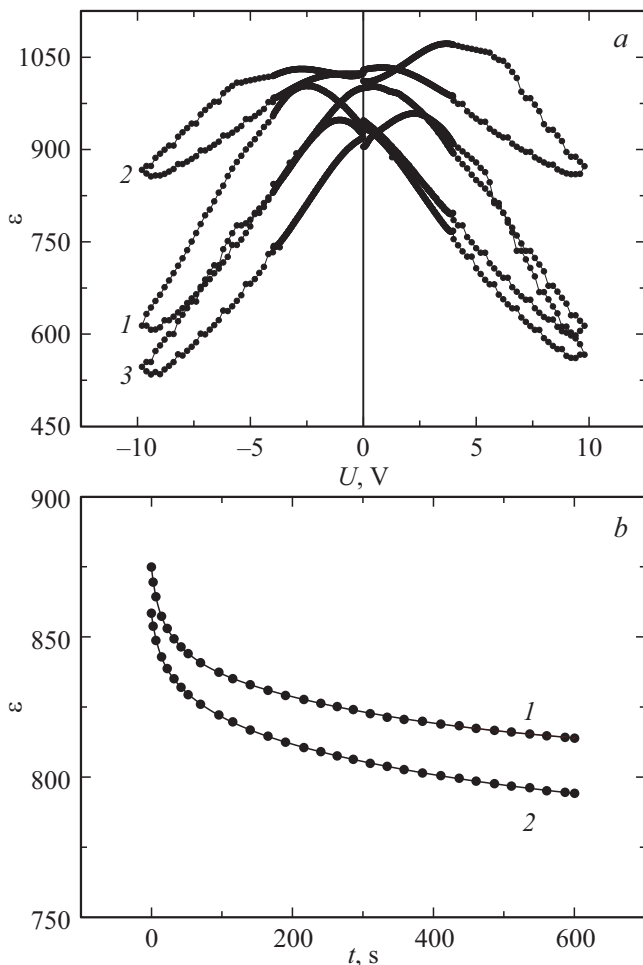
Интерес к исследованию тонких пленок цирконата-титаната свинца (PZT) как к наиболее значимым функциональным материалам в современной микроэлектронике, не ослабевает и в настоящее время. Использование их в качестве элементов энергонезависимой памяти [1,2] обосновывает актуальность исследования их переключательных свойств, особенность которых заключается в наличии нескольких квазистационарных релаксационных процессов с различными временами релаксации, однако в настоящее время нет однозначного заключения об их физической природе [3–7]. Особенно это касается самого короткого времени релаксации, составляющего порядка нескольких секунд.

В настоящей работе изучение релаксационных явлений проводилось на поликристаллических пленках PZT, полученных методом ВЧ магнетронного распыления керамической мишени состава  $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$ , находящегося в области морфотропной фазовой границы, на платинированную кремниевую подложку при температуре 150°C и затем, для образования фазы перовскита, подвергались отжигу (кристаллизации) на воздухе при различных температурах ( $T_{\text{анн}}$ ) от 580 до 650°C. В стехиометрический состав мишени добавлялось 10 mol.% PbO для восполнения потерь свинца в процессе кристаллизации фазы перовскита. Толщина осажденных пленок PZT составляла 0.5–1 μm. В качестве верхних электродов также использовалась платина.

Процессы релаксации исследовались как при квазистатическом изменении внешнего электрического по-

ля, так и в полях, соответствующих максимумам диэлектрической проницаемости на реверсивных зависимостях ( $\epsilon-V$ ). Релаксационные зависимости емкости и диэлектрической проницаемости изучались с помощью измерителя иммитанса E7-20 на частоте 10 kHz при измерительном напряжении 100 mV. Временные зависимости локального пьезоэлектрического отклика пленок PZT исследовались с использованием силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика в контактной моде на сканирующей нанолaborатории Ntegra Prima (NT-MDT). Измерения проводились на частоте 150 kHz при приложении переменного напряжения с амплитудой 5 V и приложении на кантилевер NSG30/Pt постоянного смещающего напряжения ( $U_{\pm}$ ) в диапазоне от 10 до 30 V. При этом фиксировались механические деформации, возникающие в результате данного воздействия, и их изменения во времени. Релаксационные зависимости пьезоэлектрического тока при переключении пленок PZT в постоянных электрических полях изучались динамическим методом исследования пьезоэффекта с использованием модулированного импульсами прямоугольной формы лазерного ИК-излучения ( $\lambda = 980 \text{ nm}$ ).

На рис. 1, а представлены реверсивные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon(V)$  для пленок PZT, отожженных при различных температурах: кривая 1 соответствует температуре  $T_{\text{анн}} = 580^\circ\text{C}$ , 2 —  $600^\circ\text{C}$ , 3 —  $650^\circ\text{C}$ . Асимметрия максимумов  $\epsilon(V)$  характеристик по оси абсцисс свидетельствует о наличии в пленках внутреннего поля, определяющего направле-



**Рис. 1.** (а) Реверсивные зависимости диэлектрической проницаемости для пленок PZT, отожженных при  $T_{ann} = 580^{\circ}\text{C}$  (кривая 1),  $600^{\circ}\text{C}$  (2),  $650^{\circ}\text{C}$  (3); (б) релаксационные зависимости диэлектрической проницаемости в пленках PZT ( $T_{ann} = 580^{\circ}\text{C}$ ). Кривая 1 соответствует случаю:  $E_{pol} \uparrow\uparrow P_{self}$ , кривая 2 —  $E_{pol} \downarrow\uparrow P_{self}$ . Точки — экспериментальные результаты, сплошные линии — их аппроксимация.

ние вектора самополяризации ( $P_{self}$ ). Увеличение  $T_{ann}$  приводит к изменению направления внутреннего поля и ориентации  $P_{self}$  на противоположное: если при  $T_{ann} = 580^{\circ}\text{C}$  вектор  $P_{self}$  в пленке направлен в сторону подложки (рис. 1, а, кривая 1), то при  $T_{ann} = 650^{\circ}\text{C}$  — к ее свободной поверхности (рис. 1, а, кривая 3) [8]. При  $T_{ann} = 600\text{--}620^{\circ}\text{C}$  на реверсивной зависимости наблюдается нескольких максимумов диэлектрической проницаемости (рис. 1, а, кривая 2), наличие которых может свидетельствовать о существовании в этих пленках некоторого промежуточного состояния, определяющего переход от одного направления вектора  $P_{self}$  к другому [8].

В полях, соответствующих максимумам  $\varepsilon(V)$  характеристик и различным направлениям поляризующего поля ( $E_{pol}$ ) относительно направления вектора самополяризации, исследовались временные зависимости ди-

электрической проницаемости, типичные кривые которых представлены на рис. 1, б. Кривая 1 соответствует случаю, когда вектор поля  $E_{pol}$  коллинеарен и сонаправлен вектору  $P_{self}$  ( $E_{pol} \uparrow\uparrow P_{self}$ ), а кривая 2 — когда их направления антиколлинеарны ( $E_{pol} \downarrow\uparrow P_{self}$ ). Обе экспериментальные зависимости (точки) хорошо аппроксимируются суммой 3-х экспонент (сплошные кривые) и характеризуются тремя временами релаксации  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  и  $\tau_3$ , которые, в свою очередь, определяют разные механизмы диэлектрической релаксации. Расчет времен релаксаций показал, что в полях, совпадающих с направлением самополяризации, релаксационный процесс осуществляется быстрее. Средние значения времен релаксации диэлектрической проницаемости при различных температурах отжига поликристаллических пленок PZT для случаев, когда поляризующее поле сонаправлено ( $E_{pol} \uparrow\uparrow P_{self}$ ) и противоположно направлено вектору самополяризации ( $E_{pol} \downarrow\uparrow P_{self}$ ), представлены в таблице.

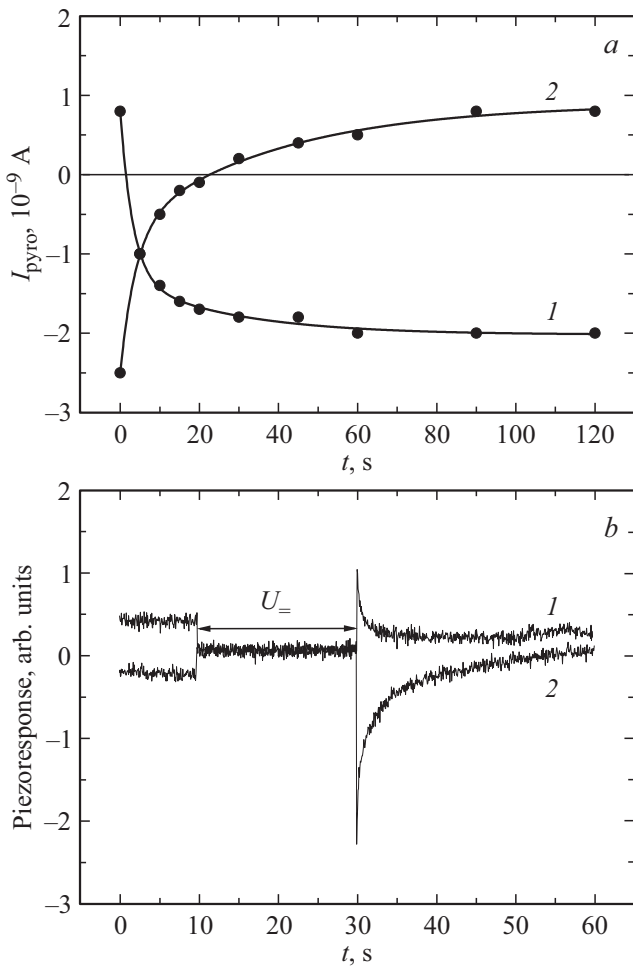
Время  $\tau_2$ , значение которого составляет  $\sim 30\text{--}90$  с, в соответствии с работами [3–5], характеризует инжекционный механизм заполнения ловушечных уровней в запрещенной зоне сегнетоэлектрика.

Более длинную релаксацию, определяемую сотнями секунд ( $\tau_3$ ), авторы работ связывают с миграционной максвелл-вагнеровской релаксацией [3,4,6], вызванной транспортом кислородных вакансий, наличие которых обусловлено присутствием включений свинца в виде его оксидов — PbO и доокислением до  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  и  $\text{PbO}_2$  [7–10].

Однако в настоящее время нет единого мнения о природе процесса релаксации со временем  $\tau_1$ , величина которого определяется единицами секунд. Авторы работ [5,6], исследуя ток при локальном переключении поликристаллических пленок PZT, связывают времена релаксации величиной от 0.1 с и более с переходными токами, обусловленными перезарядкой ловушек, локализованных на боковых границах зерен. Временная релаксация интегрального диэлектрического отклика конденсаторных структур на основе пленок PZT со временем  $\tau_1$ , на наш взгляд, является проявлением доменного вклада в процесс переполяризации. В ряде работ, например в [11,12], показано, что процесс переключения сегнетокерамики на основе PZT обусловлен наличием доменов в зернах. При этом процесс переключения, в основном,

Влияние температуры отжига образцов и ориентации внешнего электрического поля на времена релаксации, полученные из анализа временных зависимостей диэлектрической поляризации

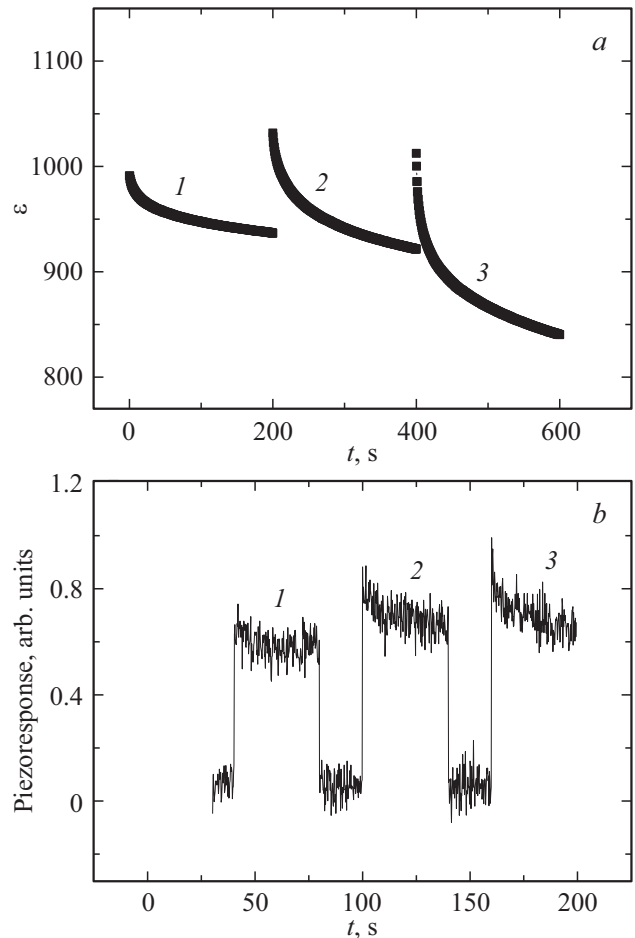
Времена релаксации диэлектрической проницаемости	Температура отжига, $T_{ann}$ , $^{\circ}\text{C}$							
	580	600	620	650	580	600	620	650
	$E_{pol} \uparrow\uparrow P_{self}$				$E_{pol} \downarrow\uparrow P_{self}$			
$\tau_1$ , s	7	3	10	11	10	5	12	13
$\tau_2$ , s	35	70	70	60	55	90	75	85
$\tau_3$ , s	350	280	480	450	460	450	640	600



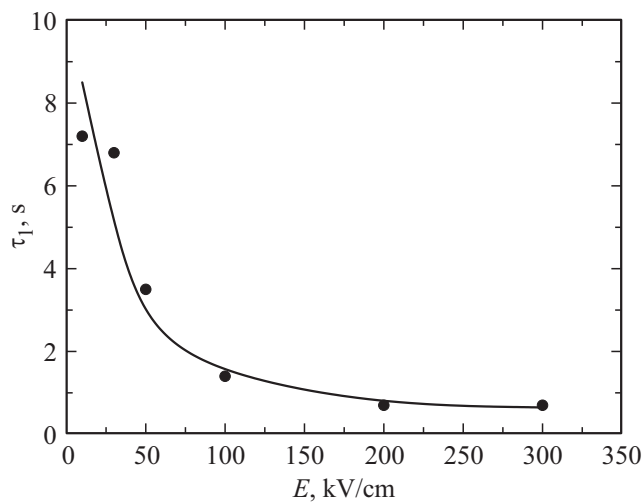
**Рис. 2.** (а) Релаксационные зависимости пиротока при переполяризации пленки PZT в поле  $E_{pol} = 50 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$  и (b) релаксационные зависимости пьезоотклика при  $U = 30 \text{ V}$ . Кривые 1 соответствуют случаю сонаправленности коллинеарных векторов ( $E_{pol} \uparrow \uparrow P_{self}$ ), кривые 2 — их антиколлинеарности ( $E_{pol} \downarrow \uparrow P_{self}$ ).

определяется зарождением и ростом антипараллельных доменов в кристаллитах [11]. В работе [13] обнаружено, что в тетрагональных пленках PZT приложение внешнего смещающего напряжения разных знаков приводит к движению доменных стенок. Несмотря на то, что исследуемые поликристаллические пленки PZT имеют мелкозернистую структуру, именно время релаксации  $\tau_1$  является интегральной характеристикой процесса зарождения доменов новой (объемной) реориентации вектора сегнетоэлектрической поляризации в различных кристаллитах, находящихся под электродом при подаче на него постоянного электрического поля. Однако в объеме пленки за счет наличия несегнетоэлектрических фаз и нарушения кристаллической структуры (прослойки оксида свинца, границы зерен, ростовые дефекты и т.д.) процесс переключения поляризации может затягиваться на секунды.

О вкладе доменного механизма в процесс переполяризации свидетельствуют и результаты дополнительных исследований релаксационных процессов пиро- и пьезоэлектрических откликов (рис. 2, а и, b соответственно). При переключении пленки в постоянном поле  $\sim 50 \text{ kV/cm}$ , приложенном в направлении  $E_{pol} \uparrow \uparrow P_{self}$ , релаксация пиротоклика во времени аппроксимируется суммой двух экспонент и происходит со временами релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , величины которых соответственно равны 3 и 28 s. Меньшее из этих значений определяет процесс реориентации сегнетоэлектрической поляризации (рис. 2, а, кривая 1), который проявляется сначала в уменьшении величины пиротока с последующим его ростом в противоположном направлении. В направлении  $E_{pol} \downarrow \uparrow P_{self}$  процесс переключения затягивается, и времена релаксации увеличиваются до 4 и 40 s, соответственно для  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , рис. 2, а, кривая 2. Аналогичные результаты получены и для релаксационных зависимостей пьезоотклика, рис. 2, b. Времена релаксации, определенные из аппроксимируемых экспоненци-



**Рис. 3.** (а) Релаксационные зависимости диэлектрической проницаемости для разных полярирующих полей —  $E_{pol}$ : 20 (1), 60 (2), 100  $\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$  (3) и (b) релаксационные зависимости пьезоотклика при различных приложенных напряжениях  $U = 10$  (1), 20 (2), 30 V (3).



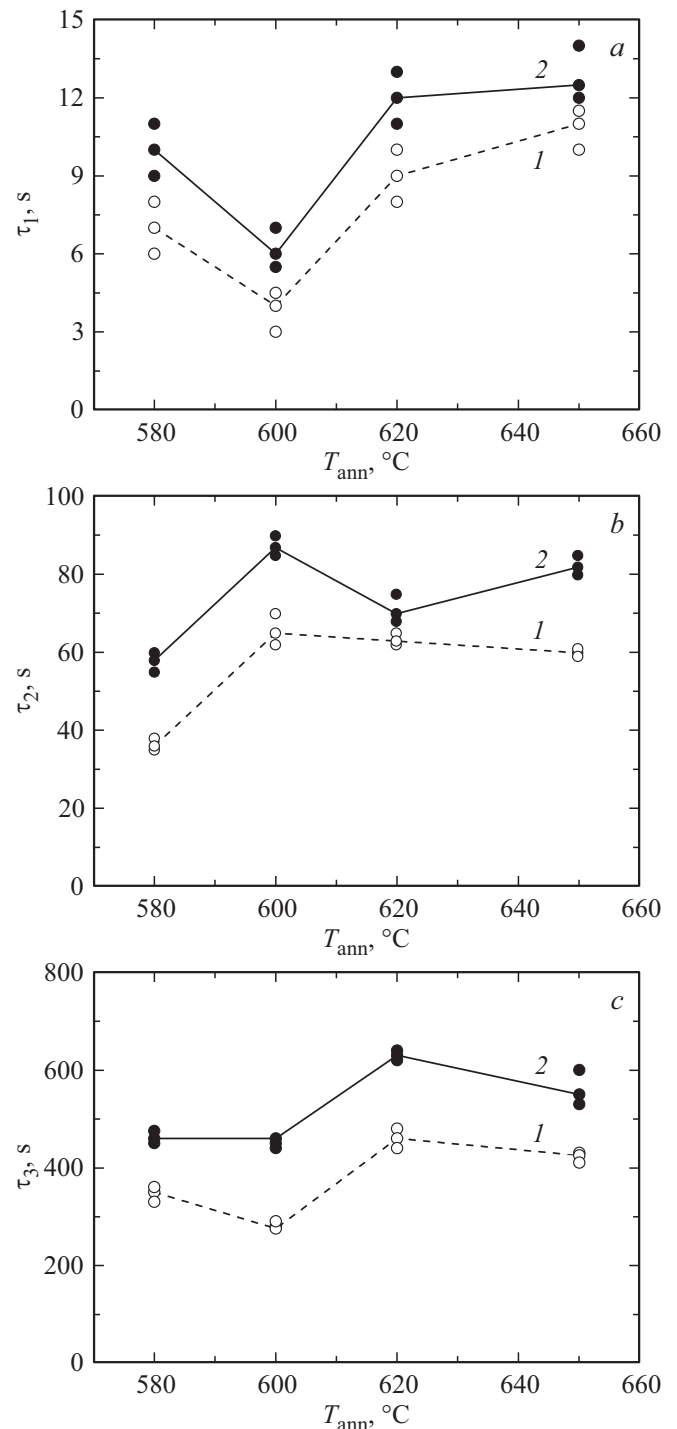
**Рис. 4.** Зависимость средних значений времен релаксации  $\tau_1$  от величины постоянного поляризующего поля.

альными функциями зависимостей, близки по значениям временам  $\tau_1$ , определенным из релаксационных зависимостей диэлектрической проницаемости, и равны  $\sim 3$  s при сонаправленности коллинеарных векторов поля и самополяризации, и  $\sim 4$  s — при их антипараллельности. Видно, что и в этом случае релаксационные процессы, сопровождающие переключение, в направлении самополяризации проходят быстрее.

При квазистатическом изменении величины постоянного поля аппроксимация релаксационных зависимостей диэлектрической проницаемости (рис. 3, *a*) и пьезоотклика (рис. 3, *b*) показала, что в случае подачи на пленку поляризующего поля, превышающего коэрцитивное, релаксационные процессы характеризуются только одним временем релаксации  $\tau_1$ , а переключение пленки происходит быстрее, рис. 4. Как видно из рис. 4, время релаксации  $\tau_1$  экспоненциально зависит от величины поляризующего поля, что, по всей видимости, свидетельствует о его непосредственной связи с доменным вкладом в процесс переполяризации. Таким образом, результаты релаксационных процессов в квазипостоянных электрических полях, представленные в настоящей работе и полученные из данных временных зависимостей диэлектрической проницаемости, пиро- и пьезоэлектрического откликов, свидетельствуют в пользу доменного механизма релаксации сегнетоэлектрической поляризации в поликристаллических тонких пленках PZT со временем релаксации  $\tau_1$ .

Анализ величин времен релаксации при переключении пленок PZT показал, что они оказались зависимыми не только от направлений векторов поляризующего поля и самополяризации, от величины самого поля, но и от температуры отжига (рис. 5). По мнению [14], последнее может быть связано со сменой местоположения зарождения фазы перовскита.

Аномально низким значениям  $\tau_1$  соответствует  $T_{ann} = 600^\circ\text{C}$ , при которой зарождение и рост фазы перовскита вблизи свободной поверхности пленки сменяется аналогичным процессом вблизи ее нижнего интерфейса. Это приводит, по мнению [8,13], к локали-



**Рис. 5.** Зависимости значений времен релаксации диэлектрической проницаемости от температуры отжига  $T_{ann}$  поликристаллических пленок PZT. Кривые 1 соответствуют случаю сонаправленности коллинеарных векторов ( $E_{pol} \uparrow\uparrow P_{self}$ ), кривые 2 — их антиколлинеарности ( $E_{pol} \downarrow\downarrow P_{self}$ ).

зации областей оксида свинца одновременно вблизи обоих (верхнего и нижнего) интерфейсов пленки и интегральному уменьшению избыточного оксида свинца, благодаря чему процесс релаксации доменной структуры происходит быстрее. Увеличение времени релаксации  $\tau_1$  на рис. 5,а при меньших и больших значениях  $T_{ann}$  можно связать с пиннингом доменных границ, поскольку оно сопровождается ростом величины внутреннего поля, вызванного сформированным объемным зарядом вблизи нижнего или верхнего интерфейсов. Предполагается, что при дальнейшем увеличении  $T_{ann}$  содержание избыточного свинца и величина объемного заряда должны снижаться [14,15].

Зависимость времен релаксации  $\tau_2$  и  $\tau_3$  от температуры отжига также во многом определяется наличием и перераспределением избыточного свинца в пленке. С ростом температуры отжига область существования пространственного заряда уменьшается. Тем самым создаются условия для дополнительной инжекции зарядов в пленку, что приводит к увеличению времени релаксации  $\tau_2$ . В присутствии меньшей области объемного заряда и уменьшения избыточного оксида свинца, что соответствует  $T_{ann} = 600^\circ\text{C}$ , уменьшается концентрация зарядовых вакансий, что может вести к меньшим временам релаксации  $\tau_3$  [14,15].

Таким образом, изучение процессов релаксации в пленках PZT, связанных с переполяризацией в квазистационарных электрических полях, показало, что времена релаксации, характеризующие разные релаксационные механизмы, определяются направлением самополяризации, зависят от величины поля переполяризации и температуры отжига.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] К.А. Воротилов, В.М. Мухортов, А.С. Сигов. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства. Энергоатомиздат, М. (2011). 175 с.
- [2] J.F. Scott. Science **315**, 954 (2007).
- [3] Y. Podgorny, K. Vorotilov, AIP Advances **6**, 095025 (2016).
- [4] Ю.В. Подгорный, К.А. Воротилов, А.С. Сигов, А.Н. Ланцев. Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения **16** (2), 237 (2016).
- [5] Л.А. Делимова, Е.В. Гушина, В.С. Юферев, И.В. Грехов. ФТТ **56**, 2366 (2014).
- [6] L.A. Delimova, E.V. Guschina, D.S. Seregin K.A. Vorotilov, A.S. Sigov. J. Appl. Phys. **121**, 224104 (2017).
- [7] L. Delimova, E. Guschina, N. Zaitseva, S. Pavlov, D. Seregin, K. Vorotilov, A. Sigov. J. Mater. Res. **32**, 1618 (2017).
- [8] А.Г. Канарейкин, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич, И.П. Пронин, А.Ю. Сергеев, О.Н. Сергеева. ФТТ **58**, 2242 (2016).
- [9] И.П. Пронин, Е.А. Тараканов, Е.Ю. Каптелов Т.А. Шаплыгина, В.П. Афанасьев, А.В. Панкрашкин. ФТТ **44**, 739 (2002).
- [10] И.Ю. Тентилова, С.А. Кукушкин, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин, В.Л. Уголков. Письма в ЖТФ **37**, 37 (2011).
- [11] Г.М. Акбаева, В.З. Бородин. ФТТ **57**, 501 (2015).
- [12] O.V. Malyshkina, E.V. Barabanova, A.I. Ivanova, A.V. Daineko & V.A. Golovnin. Ferroelectrics **475**, 82 (2015).
- [13] M.-G. Han, M.S.J. Marshall, L. Wu, M.A. Schofield, T. Aoki, R. Twesten, J. Hoffman, F.J. Walker, C.H. Ahn, Y.-N. Zhuet. Nature Commun. **5**, 4693 (2014).
- [14] В.П. Пронин, С.В. Сенкевич, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин. ФТТ **55**, 92 (2013).
- [15] В.В. Иванов, Е.Н. Голубева, О.Н. Сергеева, Г.М. Некрасова, И.П. Пронин, Д.А. Киселев. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур инаноматериалов. Межвуз. сб. науч. тр. Тверской гос. ун-т, Тверь **10**, 270 (2018).

Редактор К.В. Емцев